



TITLE:

イオン=ボンド電荷モデルの格子振動

AUTHOR(S):

石田, 郁二

CITATION:

石田, 郁二. イオン=ボンド電荷モデルの格子振動. 物性研究 1976, 26(5): 138-162

ISSUE DATE:

1976-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/89214>

RIGHT:

イオン＝ボンド電荷モデルの格子振動

京大理 石 田 郁 二

§ 1. 序

絶縁体物質中の格子振動の理論は、Pick 達によって代表される理論^{1),2)}があるが、ダイヤモンド構造物質への応用は、電子を殆んど自由電子と見做した Martin のボンド電荷モデルによる Si の分散曲線³⁾と、Shinha の計算⁴⁾が、中性子散乱からえた分散曲線の実験^{5)~8)}を説明することに成功を取めた。他に、Valence = モデル^{9),10)}とか、Shell モデル^{11),12)}等々の計算がある。ボンド電荷モデルは、これらのモデルに較べ、パラメーターの数が少ないために、負膨脹係数の数値計算に適している。ここでは、Zinc-blend 型結晶へも使えるイオン＝ボンド電荷モデルの調和振動子論を、Martin のボンド電荷モデル³⁾を基礎にして導き、一方、Heine Jones の理論¹³⁾を、Zinc-blend 型結晶へも使える理論に拡張する。双方の理論から得られる実電荷量の定義の違いを使って、負膨脹係数^{14)~17)}を説明するようなモデルを考える。

§ 2 では、Zinc-blend 型結晶の断熱ポテンシャルを、波数依存の有効ボンド、イオン電荷の函数として求める。§ 3 では、この断熱ポテンシャルから、イオン＝ボンド電荷モデルでの調和振動子の永年方程式を導く。§ 4 では、Zinc-blend 型結晶の電子バンド構造の簡単なモデルから、非線型電子密度を計算し、イオン＝ボンド電荷モデルの近似の意味を考える。¹³⁾ § 5 では、この応用として、Si と Ge の分散曲線の数値計算を行い、修正したボンド電荷モデルで、Si の Grüneisen 定数を計算する。§ 6 で、簡単な議論を行う。

§ 2. Zinc-blend 型結晶の断熱ポテンシャル

Zinc-blend 型結晶の単位胞の体積 $\Omega = a^3/4$ 内に、異種イオンが、 $A^L B^{8-L}$ として、2ヶ占められるので、A, B イオンを区別するために、 $\kappa = 1, 2$ の記号を使う。L は、周期律表の列 ($L = 4, 3, 2, 1$)。A, B 原子の最外殻電子を脱電子状態にすると、 κ 原子は、 $Z_{\kappa}e$ のイオン化が生じるために、この電荷を通じてのポテンシャルがはたらく。

この電荷分布は、一般に、系内の単位胞の数を N 、そして、第 ℓ 番目単位胞内の κ イオンの位置ベクトルを $\vec{R}(\ell_\kappa)$ とすると、波数 \vec{P} 成分の κ イオン構造因子、

$$S_\kappa(\vec{P}) = \frac{1}{N} \sum_{\ell} \exp(i \vec{P} \cdot \vec{R}(\ell_\kappa)) \quad (2.1)$$

を使って記述できるから、一体近似のハミルトニアンは、自由電子の消滅演算子 $a_{\vec{k}}$ と電子密度の演算子 $\rho(\vec{P}) = \frac{1}{N} \sum_{|\vec{k}|=0}^{\infty} a_{\vec{k}+\vec{P}}^{\dagger} a_{\vec{k}}$ を使うと、

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & 2 \sum_{|\vec{k}|=0}^{\infty} \epsilon_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^{\dagger} a_{\vec{k}} + \sum_{\kappa=1}^2 \sum_{|\vec{P}|=0}^{\infty} \{ v_{e-i}^{\kappa}(\vec{P}) S_{\kappa}(\vec{P}) + v_{e-e}(\vec{P}) \langle \rho(-\vec{P}) \rangle \} \rho(\vec{P}) \\ & - \frac{1}{2} \sum_{|\vec{P}|=0}^{\infty} v_{e-e}(\vec{P}) \langle \rho(\vec{P}) \rangle^2 + \frac{1}{2} \sum_{\kappa=1}^2 \sum_{\kappa'=1}^2 \sum_{|\vec{P}|=0}^{\infty} v_{i-i}^{\kappa-\kappa'}(\vec{P}) (S_{\kappa}(\vec{P}) S_{\kappa'}(-\vec{P}) \\ & - \frac{1}{N} \delta_{\kappa\kappa'}) + \left(\frac{1}{2} \sum_{|\vec{P}|=0}^{\infty} v_{e-e}(\vec{P}) \cdot (\rho(\vec{P}) - \langle \rho(\vec{P}) \rangle) \right. \\ & \left. \cdot (\rho(-\vec{P}) - \langle \rho(-\vec{P}) \rangle) \right) \end{aligned} \quad (2.2)$$

として求まる。 $\epsilon_{\vec{k}} = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m$ は、自由電子の \vec{k} 状態の運動エネルギーであり、 $v_{i-e}^{\kappa}(\vec{P})$ は、 κ イオンの擬ポテンシャル^{18),19)}であり、 $v_{i-i}^{\kappa-\kappa'}(\vec{P}) = 4\pi Z_{\kappa} Z_{\kappa'} e^2 / \Omega \vec{P}^2$ と $v_{e-e}(\vec{P}) = 4\pi e^2 / \Omega \vec{P}^2$ は、異種イオン間と電子間 Coulomb 相互作用ポテンシャルである。

(2.2) 式内の密度演算子の熱力学的平均値は、

$$\begin{aligned} \langle \rho(\vec{P}) \rangle &= \text{Tr } \rho(\vec{P}) \cdot \exp(-\mathcal{H}/k_B T) / \text{Tr } \exp(-\mathcal{H}/k_B T) \\ &= \langle \rho(\vec{P}) \rangle_L + \langle \rho(\vec{P}) \rangle_N \end{aligned} \quad (2.3)$$

となり、 $\langle \rho(\vec{P}) \rangle_L$ と $\langle \rho(\vec{P}) \rangle_N$ は、 $\widetilde{W}(\vec{P})$ に関して、線型と非線型電子密度として以下に定義する。前者は、電気感受率 $\chi(\vec{P})$ を使うと、

$$\langle \rho(\vec{P}) \rangle_L = -\widetilde{W}(\vec{P}) \cdot \chi(\vec{P}) \quad (2.4)$$

となるから、(2.2) 式内の一体の電子=イオン相互作用ポテンシャル $\widetilde{W}(\vec{P})$ は、単位胞当たりで定義された擬ポテンシャル $W(\vec{P}) = \sum_{\kappa=1}^2 v_{i-e}^{\kappa}(\vec{P}) \cdot S_{\kappa}(\vec{P})$ と誘電率 $\epsilon(\vec{P}) = 1 +$

$v_{e-e}(\vec{P}) \cdot \chi(\vec{P})$ を使うと,

$$\widetilde{W}(\vec{P}) = W(\vec{P}) + v_{e-e}(\vec{P}) \langle \rho(\vec{P}) \rangle_N = \{W(\vec{P}) + v_{e-e}(\vec{P}) \langle \rho(\vec{P}) \rangle_N\} / \epsilon(\vec{P}) \quad (2.5)$$

として書ける。従って、低温と断熱近似で、ヘルム = フォルツの自由エネルギーを、 $\widetilde{W}(\vec{P})$ に関して、3 次と 4 次まで摂動展開で解いた後に、森田達の理論²⁰⁾を使って、共鳴効果による干渉効果のフーリエ成分 $\sum_{|\vec{P}|=0}^{\infty} \widetilde{W}(\vec{P}) \langle \rho(\vec{P}) \rangle_N$ をとりだすと、これは

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \cdot \ell_n \cdot \{ \exp(-\mathcal{H}/k_B T) \} \\ &= 2 \sum_{|\vec{k}| < k_F} \epsilon_{\vec{k}} - \frac{1}{2} \sum_{|\vec{P}|=0}^{\infty} v_{e-e}(\vec{P}) \cdot |\langle \rho(\vec{P}) \rangle|^2 + \frac{1}{2} \sum_{\kappa=1}^2 \sum_{\kappa'=1}^2 \sum_{|\vec{P}|=0}^{\infty} v_{i-i}^{\kappa \kappa'}(\vec{P}) \\ &\quad \cdot (S_{\kappa}(\vec{P}) \cdot S_{\kappa'}(-\vec{P}) - \frac{1}{N}) - \frac{1}{2} \sum_{|\vec{P}|=0}^{\infty} |\widetilde{W}(\vec{P})|^2 \cdot \chi(\vec{P}) + \sum_{|\vec{P}|=0}^{\infty} \widetilde{W}(-\vec{P}) \langle \rho(\vec{P}) \rangle_N \end{aligned} \quad (2.6)$$

として求まる。

(2.6) 式を、波数依存の有効イオン = ボンド電荷の函数としての自由エネルギー表現に書き直すために、(2.3) 式の非線型電子密度を、有効ボンド電荷密度 $\langle \rho(\vec{P}) \rangle_{N,b}$ と有効イオン電荷密度 $\langle \rho(\vec{P}) \rangle_{N,i}$ に分離する。即ち、

$$\langle \rho(\vec{P}) \rangle_N = \langle \rho(\vec{P}) \rangle_{N,b} + \langle \rho(\vec{P}) \rangle_{N,i} \quad (2.7)$$

後で示されるように、上式のゼロ成分は、現象論から予想される電子の局在化した大きさの概念と一致する。この時、最近接イオン間の midpoint に貯った有効ボンド電荷密度の形が、

$$\langle \rho(\vec{P}) \rangle_{N,b} = \frac{1}{2} Q(\vec{P}) \cdot \sum_{\kappa=1}^2 S_{b,\kappa}(\vec{P}) \quad (2.8)$$

$$S_{b,\kappa}(\vec{P}) = \frac{1}{N} \sum_{\ell} \sum_{\rho=1}^4 \exp \{ i \vec{P} \cdot (\vec{R}^0(\ell) + \vec{\tau}_{\kappa\rho}^{\ell}) \} \quad (2.9)$$

として、それから、有効イオン電荷密度の形が、異種原子上に、正 ($-Z_1(\vec{P}) = Z(\vec{P}) > 0$) と負 ($Z_2(\vec{P}) = Z(\vec{P}) > 0$) のイオン化が生じるから、

$$\langle \rho(\vec{P}) \rangle_{Ni} = \sum_{\kappa=1}^2 Z_{\kappa}(\vec{P}) \cdot S_{\kappa}(\vec{P}) \quad (2.10)$$

として書ける。(2.9)式内の有効ボンド電荷 $Q(\vec{P})$ の位置ベクトルは、平衡状態のイオンの位置ベクトル $\vec{R}^0(\frac{l}{\kappa})$ とこのイオンに属する ρ 番目の有効ボンド電荷の位置ベクトル $\vec{\tau}_{\kappa\rho}^l$ の和として定義されているから、平衡状態のこれらの位置ベクトルは $\vec{\tau}_{1_1} = -\vec{\tau}_{2_1} = \frac{a}{8}(1, 1, 1)$, $\vec{\tau}_{1_2} = -\vec{\tau}_{2_2} = \frac{a}{8}(1, -1, -1)$, $\vec{\tau}_{1_3} = -\vec{\tau}_{2_3} = \frac{a}{8}(-1, 1, -1)$, $\vec{\tau}_{1_4} = -\vec{\tau}_{2_4} = \frac{a}{8}(-1, -1, 1)$ となる。

それ故、(2.7)式は、Appendix で詳しく示されているように、有効イオン $Z(\vec{P})$ とボンド電荷 $Q(\vec{P})$ の大きさを定めることができるので、(2.7)～(2.10)式を(2.6)式に代入すると、これは、最終的に、

$$\begin{aligned}
 F = & 2 \sum_{|\vec{K}| < k_F} \epsilon_{\vec{K}} - \frac{1}{2} \sum_{|\vec{P}|=0}^{\infty} \frac{\epsilon(\vec{P}) - 1}{\epsilon(\vec{P}) \cdot v_{e-e}(\vec{P})} \cdot |W(\vec{P}) + v_{e-e}(\vec{P}) \cdot \\
 & \cdot \sum_{\kappa=1}^2 (Z_{\kappa}(-\vec{P}) \cdot S_{\kappa}(-\vec{P}) + \frac{1}{2} Q(-\vec{P}) \cdot S_{b\kappa}(-\vec{P}))|^2 \\
 & + \sum_{|\vec{P}|=0}^{\infty} \frac{W(\vec{P})}{\epsilon(\vec{P})} \cdot \sum_{\kappa=1}^2 (Z_{\kappa}(-\vec{P}) \cdot S_{\kappa}(-\vec{P}) + \frac{1}{2} Q(-\vec{P}) S_{b\kappa}(-\vec{P})) \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{|\vec{P}|=0}^{\infty} \frac{v_{e-e}(\vec{P})}{\epsilon(\vec{P})} \cdot | \sum_{\kappa=1}^2 (Z_{\kappa}(\vec{P}) S_{\kappa}(\vec{P}) + \frac{1}{2} Q(\vec{P}) S_{b\kappa}(\vec{P})) |^2 \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\kappa=1}^2 \sum_{\kappa'=1}^2 \sum_{|\vec{P}|=0}^{\infty} v_{i-i}^{\kappa-\kappa'}(\vec{P}) \cdot (S_{\kappa}(\vec{P}) \cdot S_{\kappa'}(-\vec{P}) - \frac{1}{N} \delta_{\kappa\kappa'}) + \Delta F
 \end{aligned} \quad (2.11)$$

として導ける。 ΔF は、§4で考えられた電子バンド構造を基礎にすると、バンド＝ギャップ (E_g) 形成に伴ない自由電子状態から押し下げられた電子の中で、空間に局在した電子数を除外した電子のエネルギー低下量である。即ち、共鳴状態にある電子数は、

Fermi 面の平均密度 $n(\epsilon_F) = 6/\epsilon_F$ と空間に局在した電子数 $n = \frac{2Q(0)}{\epsilon(0)} + \frac{Z(0)}{2\epsilon(0)}$ を使くと, $\frac{1}{2} E_g \cdot n(\epsilon_F) - n$ となるから, これによるエネルギー低下量は,

$$\Delta F = -\frac{1}{2} E_g \cdot \left\{ \frac{1}{2} E_g \cdot n(\epsilon_F) - n \right\} \quad (2.12)$$

となる。

§ 3. イオン = ボンド電荷モデルの永年方程式

有効電荷の大きさは, イオンの運動に影響されないとする, 調和振動子のポテンシャルは, (2.11) 式の構造因子中のイオン座標の変位に関して, 2 次まで展開すれば求まる。(従って, 運動方程式は, 簡単に解けるが, homopolar の時, Martin のボンド電荷モデルの解³⁾に移行する近似を行う。) デカルト座標の α 成分の変位を, 振動子の波数 \vec{q} と分極 $e_\alpha(\vec{q})$ を使ってフーリエ展開すると, これは,

$$u_{\alpha}(\vec{q}) = R_{\alpha}(\vec{q}) - R_{\alpha}^0(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{|\vec{q}|=0}^{\infty} e_{\alpha}(\vec{q}) \cdot \exp(i \vec{q} \cdot \vec{R}^0(\vec{q})) \quad (3.1)$$

として定まるから, この近似下での κ イオンの α 成分の運動方程式は, 質量 M_{κ} , 逆格子ベクトル \vec{G} , 最近接イオン間の位置ベクトル $\vec{\tau}_{\kappa\kappa'} = \vec{\tau} \cdot (1 - \delta_{\kappa,\kappa'})$, ($\vec{\tau} = \frac{a}{4}(1,1,1)$) を使くと, 6×6 のダイナミカル = マトリックスが,

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q}, \kappa, \kappa') = \frac{1}{M_{\kappa}} \left\{ \sum_{|\vec{G}|=0}^{\infty} C_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(\vec{q} + \vec{G}) \cdot e^{i \vec{G} \cdot \vec{\tau}_{\kappa\kappa'}} - \delta_{\kappa\kappa'} \sum_{|\vec{G}| \neq 0}^{\infty} \sum_{\kappa''=1}^2 C_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa''}(\vec{G}) \cdot e^{i \vec{G} \cdot \vec{\tau}_{\kappa\kappa''}} \right\} \quad (3.2)$$

と表わせるから,

$$\sum_{\beta} \sum_{\kappa'=1}^2 \left\{ \omega^2 \cdot \delta_{\alpha\beta} \cdot \delta_{\kappa,\kappa'} - D_{\alpha\beta}(\vec{q}, \kappa, \kappa') \right\} \cdot e_{\beta}(\vec{q})_{\kappa'} = 0 \quad (3.3)$$

となる。(3.2) 式内の $C_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(\vec{q} + \vec{G})$ は, イオン当りで定義された平衡状態の有効ボンド電荷の構造因子; $S_{b\kappa}^0(\vec{G}) = \sum_{\rho=1}^4 \exp(i \vec{G} \cdot \vec{\tau}_{\kappa\rho})$ を使くと,

$$\begin{aligned}
 C_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(\vec{q}+\vec{G}) = & \langle v_{i-i}^{\kappa-\kappa'}(\vec{q}+\vec{G}) - \frac{\epsilon(\vec{q}+\vec{G})-1}{\epsilon(\vec{q}+\vec{G}) \cdot v_{e-e}(\vec{q}+\vec{G})} \cdot v_{i-e}^{\kappa}(\vec{q}+\vec{G}) \cdot v_{i-e}^{\kappa'}(-\vec{q}-\vec{G}) \\
 & + \frac{1}{\epsilon(\vec{q}+\vec{G})} \cdot \left[\frac{1}{2} Q(\vec{q}+\vec{G}) \cdot \{ v_{i-e}^{\kappa}(\vec{q}+\vec{G}) \cdot S_{b\kappa'}^0(-\vec{q}-\vec{G}) + v_{i-e}^{\kappa'}(-\vec{q}-\vec{G}) \cdot S_{b\kappa}^0(\vec{q}+\vec{G}) \} \right. \\
 & + \frac{1}{4} Q(\vec{q}+\vec{G})^2 \cdot v_{e-e}(\vec{q}+\vec{G}) \cdot S_{b\kappa}^0(\vec{q}+\vec{G}) \cdot S_{b\kappa'}^0(-\vec{q}-\vec{G}) \left. \right] \cdot (\vec{q}+\vec{G})_{\alpha} \cdot (\vec{q}+\vec{G})_{\beta} \\
 & - (1-\delta_{\kappa\kappa'}) \cdot (1-\delta_{\vec{G},0}) \cdot \frac{Q(\vec{G})^2}{4\epsilon(\vec{G})} \cdot v_{e-e}(\vec{G}) \cdot S_{b\kappa}^0(-\vec{G}) \cdot S_{b\kappa'}^0(\vec{G}-2\vec{q}) \cdot G_{\alpha} \cdot G_{\beta} \\
 & + \frac{1}{\epsilon(\vec{q}+\vec{G})} \cdot \left[Z_{\kappa}(\vec{q}+\vec{G}) \cdot v_{i-e}^{\kappa'}(-\vec{q}-\vec{G}) + Z_{\kappa'}(-\vec{q}-\vec{G}) \cdot v_{i-e}^{\kappa}(\vec{q}+\vec{G}) \right. \\
 & + \frac{1}{2} Q(\vec{q}+\vec{G}) \cdot v_{e-e}(\vec{q}+\vec{G}) \cdot \{ Z_{\kappa}(\vec{q}+\vec{G}) \cdot S_{b\kappa'}^0(-\vec{q}-\vec{G}) + Z_{\kappa'}(-\vec{q}-\vec{G}) \cdot S_{b\kappa}^0(\vec{q}+\vec{G}) \} \\
 & \left. + Z_{\kappa}(\vec{q}+\vec{G}) \cdot Z_{\kappa'}(-\vec{q}-\vec{G}) \cdot v_{e-e}(\vec{q}+\vec{G}) \right] \cdot (\vec{q}+\vec{G})_{\alpha} \cdot (\vec{q}+\vec{G})_{\beta} \quad (3.4)
 \end{aligned}$$

として整理できる。

イオン=ボンド電荷モデルの立場は、波数ゼロの有効ボンドとイオン電荷（空間に貯った実電荷）の大きささえわかれば、この運動方程式は、完全に、解けたことになるがこの点は、もう一度、後で示す。これらの値は、(3.3)式の長波長の音響型振動数が、ゼロの条件、

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \sum_{\kappa'=1}^2 \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\vec{q}, \kappa') = 0 \quad (3.5)$$

から、

$$Q(0) = 2, \quad Z(0) = \frac{1}{2} (Z_2 - Z_1) \quad (3.6)$$

として決定することができる。\$Q(0) = 2\$ は、単位胞内の電荷の中和条件と等価となることは、(2.3)式の電荷密度の期待値、即ち、

$$\langle \rho(\vec{P}) \rangle = -\frac{W(\vec{P}) \cdot (\epsilon(\vec{P}) - 1)}{\epsilon(\vec{P}) v_{e-e}(\vec{P})} + \sum_{\kappa=1}^2 \left\{ \frac{Q(\vec{P})}{2\epsilon(\vec{P})} \cdot S_{b\kappa}(\vec{P}) + \frac{Z_{\kappa}(\vec{P})}{\epsilon(\vec{P})} \cdot S_{\kappa}(\vec{P}) \right\} \quad (3.7)$$

の長波長の極限值が、粒子数保存則のために、 $\lim_{\vec{P} \rightarrow 0} \langle \rho(\vec{P}) \rangle = 8$ となることから、簡単に知ることができる。(3.7) 式の導出は、 $\langle \rho(\vec{r}) \rangle$ の実空間分布のフーリエ成分 (2.3) が、(2.8) と (2.10) 式を使って求めたことになるから、(3.7) 式の $\{ \}$ が、 $W(\vec{P})$ に関して非線型な電子密度になっている。従って、本来の意味でのこの非線型電子密度内の電荷分布が、現象論的に定義した電荷の幾何学的分布、即ち、(2.8) と (2.10) 式の構造因子と一致するために、イオン間の中点に貯った電荷の大きさが、 $Q(0)/\epsilon(0)$ であり、 $\kappa=1$ イオン上の正電荷の大きさが、 $Z(0)/\epsilon(0)$ であると解釈できる。それ故、イオン= ボンド電荷モデルの永年方程式は、(3.4) 式に於いて、

$$Q(\vec{P}) = Q(0), \quad Z(\vec{P}) = Z(0), \quad \frac{Q(\vec{P})}{\epsilon(\vec{P})} = \frac{Q(0)}{\epsilon(0)}, \quad \frac{Z(\vec{P})}{\epsilon(\vec{P})} = \frac{Z(0)}{\epsilon(0)} \quad (3.8)$$

となり、これは、有効ボンド、イオン電荷とボンド、イオン電荷の波数依存性無視の近似と等価であることがわかる。

Γ 点での光学縦波振動数 $\omega_{LO}(0)$ と光学横波振動数 $\omega_{TO}(0)$ の 2 乗差を、理論的に計算すると、これは、

$$\omega_{LO}^2(0) - \omega_{TO}^2(0) = \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \cdot \frac{4\pi Z(0)^2 e^2}{\Omega \epsilon(0)}$$

として導ける。右辺は、簡単に計算できる量だから、中性子やラマン散乱の実験値と比較すれば、このモデルの良し悪しを簡単に知ることができる重要な関係式である。

§ 4. 簡単な電子バンド構造モデル下でのイオンとボンド電荷

平衡系のハミルトニアン (2.2) から、Fermi 面の共鳴状態の概念を使って、i) Zinc-blend 型結晶の電子バンド構造の簡単なモデルを設定し、ii) 共鳴状態の干渉効果からイオンとボンド電荷の大きさを見積る。

i) 簡単な電子バンド構造

(2.2) 式のハミルトニアンに従う Green 函数 $\mathcal{G}(\vec{k}, \vec{k}'; E)$ の運動方程式は、無擾動 Green 函数 $\mathcal{G}_0(\vec{k}; E) = 1/(E - \epsilon_{\vec{k}})$ を使うと、

$$\mathcal{G}(\vec{k}, \vec{k}'; E) = \mathcal{G}_0(\vec{k}; E) \cdot \delta_{\vec{k} \vec{k}'} + \sum_{|\vec{k}_1|=0}^{\infty} \mathcal{G}_0(\vec{k}; E) \cdot \tilde{W}(\vec{k} - \vec{k}_1) \cdot \mathcal{G}(\vec{k}_1, \vec{k}'; E) \quad (4.1)$$

として解かれる。平衡系を考えているから、(4.1) 式内の $\tilde{W}(\vec{k} - \vec{k}_1)$ の構造因子が、 $S_{\kappa}(\vec{G}) = \exp(i\vec{G}\vec{r}_{1\kappa})$ と $S_{b\kappa}(\vec{G}) = S_{\kappa}(\vec{G}) \cdot S_{b\kappa}^0(\vec{G})$ になり、 \tilde{W} は、逆格子ベクトルの函数になる。しかし、Hartree 近似のハミルトニアンの運動だから、擾動展開を行った時、エネルギー=シフトを与える波数ゼロ成分のポテンシャル $\tilde{W}(0)$ は、(2.5) 式内に、 $\lim_{\vec{P} \rightarrow 0} \langle \rho(\vec{P}) \rangle = \sum_{\kappa=1}^2 Z_{\kappa}$ を代入すれば、ゼロとなるからこれを除外する。従って、 $\tilde{W}(\vec{G})$ に関して、4次まで自己無撞着に考慮した自己エネルギー $\Sigma(E)$ を使うと、(4.1) 式の Green 函数は、

$$\mathcal{G}(\vec{k}, \vec{k}; E) = \mathcal{G}_0(\vec{k}, E) + \mathcal{G}_0(\vec{k}, E) \cdot \Sigma(E) \cdot \mathcal{G}(\vec{k}, \vec{k}; E) \quad (4.2)$$

となる。

Zinc-blend 型結晶の電子バンド構造は、Fermi 面を除き自由電子的なので、Fermi 面近傍の電子エネルギー準位の計算に、(4.2) 式を使い、共鳴状態を取り扱う近似を行ないたいが、この計算は、非常に複雑である。そこで、計算の簡略化として、次の近似を行う。

a) 完全な自由電子として、電子を 4 波数空間につめると、12 面体の Jones-zone に内接する球になるから、Fermi 面の電子状態を Jones-zone の中点の 12 点の組 $\{1, 1, 0\}$ で代表する。²⁰⁾

b) Zinc-blend 型結晶の特性を現わす主な擬ポテンシャルのフーリエ成分値は、 $\tilde{W}(\vec{G}_{2,0,0})$, $\tilde{W}(\vec{G}_{1,1,1})$, $\tilde{W}(\vec{G}_{2,2,0})$ であり、他の成分値は、小さいので無視する。上と同等な大きさを与える逆格子ベクトルの組を、 $\{2, 0, 0\}$, $\{1, 1, 1\}$ と $\{2, 2, 0\}$ で記す。

c) (4.5) 式に於いて、 $\vec{k}_F = \frac{2\pi}{a} (1, 1, 0)$ に選んだ時、共鳴状態のエネルギー準位

石田郁二

を計算したい理由から， $\Sigma(E)$ 内の各次数が，第 0 近似で， $E = \epsilon_{(1,1,0)}$ を代入した時発散項のみを考慮する。

以上の近似下で解かれた自己エネルギーは， $\vec{k} = \frac{2\pi}{a} \cdot (0,0,1)$ の Green 函数

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(\vec{k}_{0,0,1}; E) &= 1 / [\mathcal{G}_0^{-1}(\vec{k}_{0,0,1}; E) - \Sigma^{(0,0,1)}(E)] \\ \Sigma^{(0,0,1)}(E) &= |\tilde{W}(\vec{G}_{1,1,1})|^2 \cdot \mathcal{G}(\vec{k}_{1,1,0}; E) \end{aligned} \quad (4.3)$$

を使うと，

$$\Sigma(E) = \Sigma^{(a)}(E) + \Sigma^{(b)}(E) + \Sigma^{(c)}(E) \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned} \Sigma^{(a)}(E) &= \mathcal{G}(\vec{k}_{\bar{1},\bar{1},0}; E) \cdot |\tilde{W}(\vec{G}_{2,2,0}) + \tilde{W}(\vec{G}_{\bar{1},\bar{1},1}) \cdot \mathcal{G}(\vec{k}_{0,0,1}; E) \cdot \tilde{W}(\vec{G}_{\bar{1},\bar{1},\bar{1}}) \\ &\quad + \tilde{W}(\vec{G}_{\bar{1},\bar{1},\bar{1}}) \cdot \mathcal{G}(\vec{k}_{0,0,\bar{1}}; E) \cdot \tilde{W}(\vec{G}_{\bar{1},\bar{1},1})|^2 \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} \Sigma^{(b)}(E) &= \mathcal{G}(\vec{k}_{\bar{1},1,0}; E) \cdot |\tilde{W}(\vec{G}_{2,0,0}) + \tilde{W}(\vec{G}_{\bar{1},\bar{1},1}) \cdot \mathcal{G}(\vec{k}_{0,0,1}; E) \cdot \tilde{W}(\vec{G}_{\bar{1},1,\bar{1}}) \\ &\quad + \tilde{W}(\vec{G}_{\bar{1},\bar{1},\bar{1}}) \cdot \mathcal{G}(\vec{k}_{0,0,\bar{1}}; E) \cdot \tilde{W}(\vec{G}_{\bar{1},1,1})|^2 \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} \Sigma^{(c)}(E) &= \mathcal{G}(\vec{k}_{1,\bar{1},0}; E) \cdot |\tilde{W}(\vec{G}_{0,2,0}) + \tilde{W}(\vec{G}_{\bar{1},\bar{1},1}) \cdot \mathcal{G}(\vec{k}_{0,0,1}; E) \cdot \tilde{W}(\vec{G}_{1,\bar{1},\bar{1}}) \\ &\quad + \tilde{W}(\vec{G}_{\bar{1},\bar{1},\bar{1}}) \cdot \mathcal{G}(\vec{k}_{0,0,\bar{1}}; E) \cdot \tilde{W}(\vec{G}_{1,1,\bar{1}})|^2 \end{aligned} \quad (4.7)$$

としてまとめられる。

(4.2) 式と (4.3) ~ (4.7) 式の自己無撞着解を見付ける代りに，第 0 次の摂動近似で取り扱い，次に，Fermi 面上の電子 $(1,1,0)$ と $(\bar{1},\bar{1},0)$ 状態間の共鳴近似を行なった (4.2) 式の Green 函数は，

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(\vec{k}_{1,1,0}; E) &= (E - \epsilon_{(\bar{1},\bar{1},0)}) / [(E - \epsilon_{(1,1,0)}) \cdot (E - \epsilon_{(\bar{1},\bar{1},0)}) \\ &\quad - \{ |V_{\text{eff}}(\vec{G}_{2,2,0}; \epsilon_{(1,1,0)})|^2 + |V_{\text{eff}}(\vec{G}_{2,0,0}; \epsilon_{(1,1,0)})|^2 \} \end{aligned}$$

$$+ |V_{\text{eff}}(\vec{G}_{0,2,0}; \epsilon_{(1,1,0)})|^2 \} \quad (4.8)$$

となる。たたみこまれたポテンシャルは、(A.2) 式で定義した対称ポテンシャル $\widetilde{W}_S(\vec{P})$ と反対称ポテンシャル $\widetilde{W}_A(\vec{P})$ を使うと、

$$V_{\text{eff}}^S(\vec{G}_{2,2,0}; E) = V_{\text{eff}}^S(\vec{G}_{2,2,0}; E) \cdot \exp(i \vec{G}_{2,2,0} \cdot \vec{\tau}/2)$$

$$V_{\text{eff}}^S(\vec{G}_{2,2,0}; E) = \widetilde{W}_S(\vec{G}_{2,2,0}) + \frac{2\{\widetilde{W}_S(\vec{G}_{1,1,\bar{1}}) \cdot \widetilde{W}_S(\vec{G}_{1,1,1}) - \widetilde{W}_A(\vec{G}_{1,1,\bar{1}}) \widetilde{W}_A(\vec{G}_{1,1,1})\}}{E - \epsilon_{(0,0,1)}} \quad (4.9)$$

$$V_{\text{eff}}^A(\vec{G}_{2,0,0}; E) = V_{\text{eff}}^A(\vec{G}_{2,0,0}; E) \cdot \exp(i \vec{G}_{2,0,0} \cdot \vec{\tau}/2)$$

$$V_{\text{eff}}^A(\vec{G}_{2,0,0}; E) = \widetilde{W}_A(\vec{G}_{2,0,0}) + \frac{4 \widetilde{W}_S(\vec{G}_{1,1,\bar{1}}) \widetilde{W}_A(\vec{G}_{1,1,1})}{E - \epsilon_{(0,0,1)}} \quad (4.10)$$

として表わせ、 $V_{\text{eff}}(\vec{G}_{0,2,0})$ も、(4.10) 式と同様に、簡単に求まる。従って、(4.8) ~ (4.10) 式を使うと、伝導バンドの底と価電子バンドの頂きのエネルギーは、それぞれ、

$$E_{(1,1,0)}^+ = \epsilon_F + \frac{1}{2} E_g, \quad E_{(1,1,0)}^- = \epsilon_F - \frac{1}{2} E_g \quad (4.11)$$

となり、バンド=ギャップは、

$$E_g = 2 \cdot \{ |V_{\text{eff}}(\vec{G}_{2,2,0}; \epsilon_{(1,1,0)})|^2 + |V_{\text{eff}}(\vec{G}_{2,0,0}; \epsilon_{(1,1,0)})|^2 + |V_{\text{eff}}(\vec{G}_{0,2,0}; \epsilon_{(1,1,0)})|^2 \}^{\frac{1}{2}} \quad (4.12)$$

となる。これ以外の電子状態は、自由電子状態のエネルギー $E = \epsilon_{\vec{k}}$ となるから、等方的バンド=ギャップ=モデルの電子バンド構造の単純化されたモデルを導いたことになる。

ii) イオン電荷とボンド電荷

くり込まれた Green 函数 (4.1) を,

$$\mathcal{G}(\vec{k}, \vec{k}'; E) = \mathcal{G}(\vec{k}, \vec{k}; E) \cdot \Sigma(\vec{k} - \vec{k}'; E) \cdot \mathcal{G}(\vec{k}', \vec{k}'; E) \quad (4.13)$$

として, 自己エネルギー $\Sigma(\vec{k} - \vec{k}'; E)$ を解くことができるから, (2.7) 式の非線型電子密度は,

$$\begin{aligned} \langle \rho(\vec{P}) \rangle &= -\frac{1}{\pi} \sum_{|\vec{k}|=0}^{\infty} \mathcal{G}_m \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{G}(\vec{k}, \vec{k} + \vec{P}; E) \cdot dE \\ &= \langle \rho(\vec{P}) \rangle_L + \langle \rho(\vec{P}) \rangle_N \end{aligned} \quad (4.14)$$

として求めた近似に等価となる。

上式の $\langle \rho(\vec{P}) \rangle_L$ は, (2.4) 式になり, $\langle \rho(\vec{P}) \rangle_N$ は, 自由電子状態から外された電子の共鳴に伴う干渉効果を, $\widetilde{W}(\vec{P})$ に関する非線型電子密度として上手く抽出する関係式であり, これは, (A.2) 式となる。この \vec{k} 和は, バンド = ギャップ E_g の形成で押し下げられたイオン当りの平均電子数が, $n(\epsilon_F) \cdot E_g / 2$ なので, a) の近似

$$\sum_{|\vec{k}|=k_0}^{k_F} 1 = \frac{n(\epsilon_F) \cdot E_g}{24} \sum_{|\vec{k}|=\{1,1,0\}} 1 \quad \text{となり, b) と c) の近似を使った時の非線型電}$$

子密度のダイアグラムは, 図 1 (i) と (ii) のようになる。() 内に記した例は, ここで考慮されるダイアグラムの一例であり, これらと等価な大きさを与えるあらゆるダイアグラムを加えると, $\vec{G}_{1,1,1}$ 成分の非線型電子密度が計算できる。図 1 (i) の非線型電子密度は, (4.9) 式を使うと,

$$\begin{aligned} \langle \rho(\vec{G}_{1,1,1}) \rangle_{N,S} &= -\frac{n(\epsilon_F) \cdot E_g}{24} \sum_{\vec{k}=\{1,1,0\}} \sum_{\vec{G}_1=\{2,2,0\}} \sum_{\vec{G}_2=\{1,1,1\}} \\ &\quad \vec{k} + \vec{G}_2 - \vec{G}_{1,1,1} = \{1,1,0\} \\ &\quad \vec{k} - \vec{G}_{1,1,1} = \{0,0,1\} \\ &\quad \times \frac{\widetilde{W}(\vec{G}_2) \cdot \delta(\vec{G}_1 + \vec{G}_2 - \vec{G}_{1,1,1})}{(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k} + \vec{G}_2 - \vec{G}_{1,1,1}}^+) (E_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k} - \vec{G}_{1,1,1}})} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \{ \widetilde{W}(\vec{G}_1) + \sum_{\substack{\vec{G}' = \{1,1,1\} \\ \vec{G}_2 - \vec{G}' = \{1,1,1\} \\ \vec{k} - \vec{G}' = \{0,0,1\}}} \frac{\widetilde{W}(\vec{G}') \cdot \widetilde{W}(\vec{G}_1 - \vec{G}')}{E_{\vec{k}}^- - \epsilon_{\vec{k} - \vec{G}'}} \} \\
& = \frac{2 \cdot n(\epsilon_F)}{24(E_{(1,1,0)}^- - \epsilon_{(0,0,1)})} \cdot \{ V_{\text{eff}}^S(\vec{G}_{2,2,0}; E_{(1,1,0)}^-) \cdot (\widetilde{W}_S(\vec{G}_{\bar{1},\bar{1},1}) \\
& + i \widetilde{W}_A(\vec{G}_{\bar{1},\bar{1},1})) + V_{\text{eff}}^S(\vec{G}_{2,0,2}; E_{(1,1,0)}^-) \cdot (\widetilde{W}_S(\vec{G}_{\bar{1},1,\bar{1}}) + i \widetilde{W}_A(\vec{G}_{\bar{1},1,\bar{1}})) \\
& + V_{\text{eff}}^S(\vec{G}_{0,2,2}) \cdot (\widetilde{W}_S(\vec{G}_{1,\bar{1},\bar{1}}) + i \widetilde{W}_A(\vec{G}_{1,\bar{1},\bar{1}})) \} \cdot e^{i \vec{G}_{1,1,1} \cdot \vec{r}/2} \quad (4.15)
\end{aligned}$$

として求まる。 \vec{k}, \vec{G}_1 と \vec{G}_2 の和は, $\{2 \cdot (\frac{2\pi}{a})^2\}^{\frac{1}{2}}$, $\{8 \cdot (\frac{2\pi}{a})^2\}^{\frac{1}{2}}$ と $\{3 \cdot (\frac{2\pi}{a})^2\}^{\frac{1}{2}}$ の大きさに制約された組, $\{1,1,0\}$, $\{2,2,0\}$ と $\{1,1,1\}$ の和の中で, $\vec{k} + \vec{G}_2 - \vec{G}_{1,1,1} = \{1,1,1\}$ と $\vec{k} - \vec{G}_{1,1,1} = \{0,0,1\}$ の条件を満たすものに限られることを示す。 $\{ \quad \}$ 内の和は, \vec{G}' の大きさが, $\{3 \cdot (\frac{2\pi}{a})^2\}^{\frac{1}{2}}$ の制約を受けた組 $\{1,1,1\}$ の内で, 副条件として, $\vec{G}_1 - \vec{G}' = \{1,1,1\}$ と $\vec{k} - \vec{G}_{1,1,1} = \{0,0,1\}$ を満たすものに限ると, $\{ \quad \}$ は, (4.9) 式となる。(4.15) 式の最後の導出には, (A.3) 式を使う。

同様に, 図 1 (ii) の非線型電子密度は,

$$\begin{aligned}
\langle \rho(\vec{G}_{1,1,1}) \rangle_{N,z} &= - \frac{n(\epsilon_F) \cdot E_g}{24} \sum_{\substack{\vec{k} = \{1,1,0\} \\ \vec{k} + \vec{G}_2 - \vec{G}_{1,1,1} = \{1,1,1\} \\ \vec{k} + \vec{G}_{1,1,1} = \{0,0,1\}}} \sum_{\vec{G}_1 = \{2,0,0\}} \sum_{\vec{G}_2 = \{1,1,1\}} \\
&\times \frac{\widetilde{W}(\vec{G}_2) \cdot \delta(\vec{G}_1 + \vec{G}_2 - \vec{G}_{1,1,1})}{(E_{\vec{k}}^- - E_{\vec{k} + \vec{G}_2 - \vec{G}_{1,1,1}}^+) \cdot (E_{\vec{k}}^- - \epsilon_{\vec{k} - \vec{G}_{1,1,1}})}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \{ \widetilde{W}(\vec{G}_1) + \sum_{\substack{\vec{G}' = \{1,1,1\} \\ \vec{G}_1 - \vec{G}' = \{1,1,1\} \\ \vec{k} - \vec{G}' = \{0,0,1\}}} \frac{\widetilde{W}(\vec{G}_1 - \vec{G}') \cdot \widetilde{W}(\vec{G}')}{E_{\vec{k}}^- - \epsilon_{\vec{k} - \vec{G}'}} \} \\
& = \frac{4i \times n(\epsilon_F)}{24 (E_{(1,1,0)}^- - \epsilon_{(0,0,1)})} \cdot \{ V_{\text{eff}}^A(\vec{G}_{2,0,0}; E_{(1,1,0)}^-) \cdot (\widetilde{W}_S(\vec{G}_{1,1,1}) \\
& + i \widetilde{W}_A(\vec{G}_{1,1,1})) + V_{\text{eff}}^A(\vec{G}_{0,2,0}; E_{(1,1,0)}^-) \cdot (\widetilde{W}_S(\vec{G}_{1,\bar{1},1}) + i \widetilde{W}_A(\vec{G}_{1,\bar{1},1})) \\
& + V_{\text{eff}}^A(\vec{G}_{0,0,2}; E_{(1,1,0)}^-) \cdot (\widetilde{W}_S(\vec{G}_{1,1,\bar{1}}) + i \widetilde{W}_A(\vec{G}_{1,1,\bar{1}})) \} \cdot e^{i \vec{G}_{1,1,1} \cdot \vec{\tau}/2}
\end{aligned} \tag{4.16}$$

として計算できる。従って、(4.15) と (4.16) 式の和は、現象論的に決めた電荷密度分布の $\vec{G}_{1,1,1}$ 成分の (2.7) 式、即ち、

$$\begin{aligned}
\langle \rho(\vec{G}_{1,1,1}) \rangle_N & = \left[\frac{1}{2} Q(\vec{G}_{1,1,1}) \{ 4 \cos^3(\frac{\pi}{4}) \} \cdot \{ 2 \cos(\vec{G}_{1,1,1} \cdot \vec{\tau}/2) \} \right. \\
& \quad \left. - 2i Z(\vec{G}_{1,1,1}) \cdot \sin(\vec{G}_{1,1,1} \cdot \vec{\tau}/2) \right] \cdot e^{i \vec{G}_{1,1,1} \cdot \vec{\tau}/2}
\end{aligned} \tag{4.17}$$

とが等しくなる条件から、 $\vec{G}_{1,1,1}$ 成分の有効ボンドとイオン電荷は、それぞれ

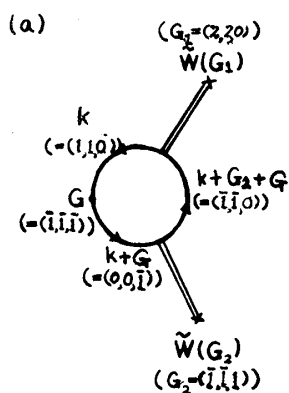
$$\begin{aligned}
\frac{Q(\vec{G}_{1,1,1})}{2} & = \frac{n(\epsilon_F) \cdot \widetilde{W}_S(\vec{G}_{1,\bar{1},1}) \cdot V_{\text{eff}}^S(\vec{G}_{2,2,0}; E_{(1,1,0)}^-)}{8 \cdot (E_{(1,1,0)}^- - \epsilon_{(0,0,1)})} \\
& \quad - \frac{n(\epsilon_F) \cdot \widetilde{W}_A(\vec{G}_{1,1,1}) \cdot V_{\text{eff}}^A(\vec{G}_{2,0,0}; E_{(1,1,0)}^-)}{4 (E_{(1,1,0)}^- - \epsilon_{(0,0,1)})}
\end{aligned} \tag{4.18}$$

と、

$$\begin{aligned}
Z(\vec{G}_{1,1,1}) & = \frac{n(\epsilon_F) \cdot \widetilde{W}_S(\vec{G}_{1,1,1}) \cdot V_{\text{eff}}^A(\vec{G}_{2,0,0}; E_{(1,1,0)}^-)}{2\sqrt{2} (E_{(1,1,0)}^- - \epsilon_{(0,0,1)})} \\
& \quad + \frac{n(\epsilon_F) \cdot \widetilde{W}_A(\vec{G}_{1,\bar{1},1}) \cdot V_{\text{eff}}^S(\vec{G}_{2,2,0}; E_{(1,1,0)}^-)}{4\sqrt{2} (E_{(1,1,0)}^- - \epsilon_{(0,0,1)})}
\end{aligned} \tag{4.19}$$

として定まる。

i)



ii)

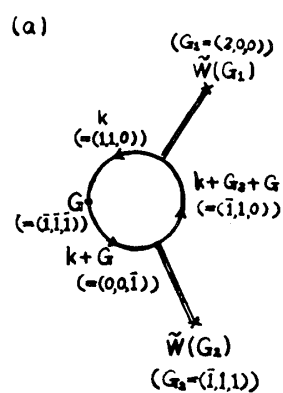


図 1 ; 干渉効果の $\vec{G}_{1,1,1}$ 成分の非線型電子密度

i) Heine Jones が, IV 族で計算した非線型電子密度

a), 2 次の電子密度

b), 3 次の電子密度

ii) Zinc-blend 型結晶の対称性低下によって現われる非線型電子密度

a), 2 次の電子密度

b), 3 次の電子密度

バンド = ギャップ (4.12) 式は, 光学実験^{21), 22)}で知られた $X_5 - X_3$ のバンド = ギャップに当るから, Zinc-blend 型結晶の非常に簡単な電子バンド構造モデルになっている。この特殊なモデルで計算されたボンド電荷 $Q(\vec{G}_{1,1,1})/\epsilon(\vec{G}_{1,1,1})$ とイオン電荷 $Z(\vec{G}_{1,1,1})/\epsilon(\vec{G}_{1,1,1})$ は, 空間に貯った実電荷の大きさなので, これらの値は, 波数ゼロ成分のそれらと等しくなると予想される。即ち,

$$\frac{Q(0)}{\epsilon(0)} \simeq \frac{Q(\vec{G}_{1,1,1})}{\epsilon(\vec{G}_{1,1,1})}, \quad \frac{Z(0)}{\epsilon(0)} \simeq \frac{Z(\vec{G}_{1,1,1})}{\epsilon(\vec{G}_{1,1,1})} \quad (4.20)$$

の関係が満たされれば, イオン = ボンド電荷モデルの近似は, 非常に良い近似と考えられる。

§ 5. IV 族結晶への応用

Zinc-blend 型結晶の場合, 誘電率は, Penn の誘電率²³⁾となり, これは, Plank の定数 \hbar , プラズマ振動数 $\omega_p^2 = 4\pi e^2/m\Omega$ を使うと,

$$\epsilon(\vec{P}) = 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right)^2 \cdot \left(1 - \frac{E_g}{4\epsilon_F}\right) \cdot \left\{1 + \frac{\epsilon_F}{E_g} \left(\frac{\vec{P}}{k_F}\right)^2 \left(1 - \frac{E_g}{4\epsilon_F}\right)\right\}^{-2} \quad (5.1)$$

となり, 擬ポテンシャルを定めれば, イオン = ボンド電荷モデルでの 永年方程式を計算することができる。この簡単な例として, IV 族の Si と Ge の分散曲線の数値計算を行うことにする。単位胞内の原子は, 同一なので, $Z_1 = Z_2$ となる。このために, 反対称ポテンシャル $\tilde{W}_A(\vec{G})$ は, ゼロとなるから, (4.19) 式のイオン電荷 $Z(\vec{G}_{1,1,1})$ も, ゼロとなる。従って, (4.18) 式の有効ボンド電荷 $Q(\vec{G}_{1,1,1})$, (4.12) 式のバンド = ギャップ E_g と, (5.1) 式の誘電率を連立方程式として解くことで, これらの値を, 自己無撞着に決めることができる。ボンド電荷モデルに, この誘電率を使うことは, 矛盾しているが, $Q(0)/\epsilon(0) \simeq Q(\vec{G}_{1,1,1})/\epsilon(\vec{G}_{1,1,1})$ の関係がみたされるために, (5.1) を使ってよいことになる。このモデルが, Martin の結果と同一になる理由は, 次のようである。Pick 達の理論によれば, 有効ボンド電荷を決定する非線型電子密度を, 一般的な非対角成分の電気感受率 $\chi(\vec{P}, \vec{P}')$ を使って, $\langle \rho(\vec{P}) \rangle_N = - \sum_{\vec{P}' (\neq \vec{P})} \chi(\vec{P}, \vec{P}') \cdot$

$\tilde{W}(\vec{P}')$ として定義しているから、これは、(2.3)式の定義と異なる。しかし、ボン
ド電荷モデルに必要な波数ゼロ成分の誘電率は、偶然に、 $\epsilon(0,0)=1+v_{e-e}(0)\cdot\chi(0,0)$
 $=\epsilon(0)$ となることが、Adler²⁴⁾とWiser²⁵⁾によって証明されている。このため
に、Martinの定義した波数ゼロ成分のボンド電荷は、現在計算した定義(2.3)と一致す
るから、Martinのボンド電荷モデルと等価になっている。

数値計算には, $\text{Aschropt} = \text{ポテンシャル}^{26)}$

$$v_{i-e}(\vec{P}) = \frac{4\pi Z e^2}{\Omega \cdot \vec{P}^2} \cdot \cos(r_c \cdot |\vec{P}|) \quad (5.2)$$

を使い、原子芯の半径 r_c の決定の仕方として、Heine-Abarenkov ポテンシャル²⁷⁾ の第一節目のゼロ値が一致するように決める。次に、格子振動内ではたすボンド電荷の役割を知るために、自由電子近似の分散曲線を図 2 の a), b) で示した。

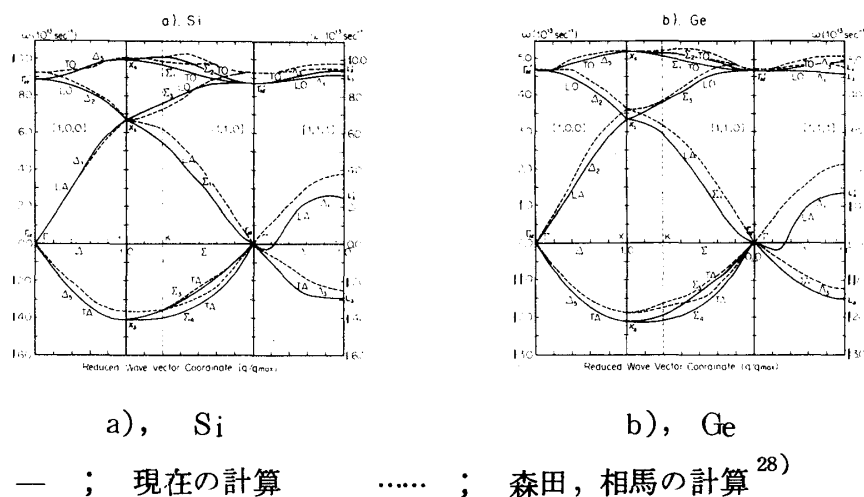
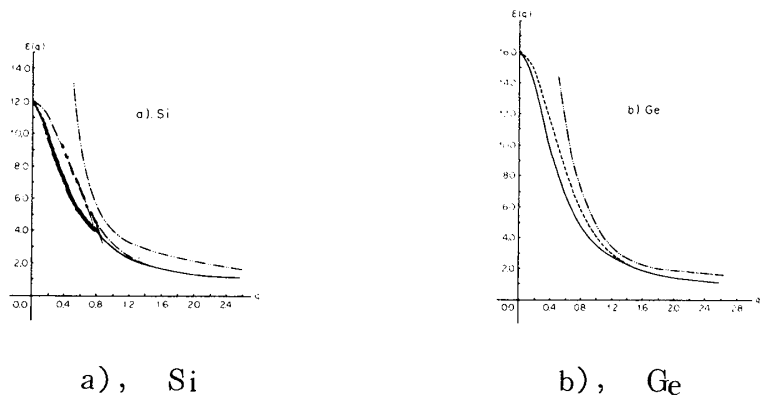


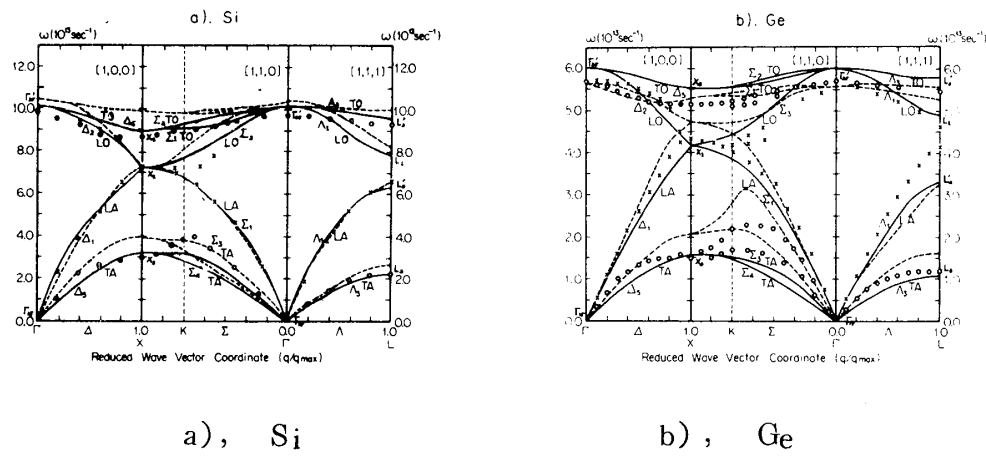
図 2 ; 自由電子近似の分散曲線

ボンド電荷モデルの分散曲線は、誘電率が、パラメーターにとられており、音響型縦波振動の Γ 点での立ち上がりを、実験と一致するように決める。この計算に使われた誘電率を図 3 の a), b) で示し、分散曲線の数値計算結果を、図 4 の a), b) で示した。図 3 と図 4 の比較から、音響型横波振動の安定化の要因は、ボンド電荷を通じての三体



； 修正された Penn の誘電率
； Penn の誘電率²³⁾
； Hubbard 近似の誘電率²⁹⁾

図 3 ； 誘 電 率



； 現在の計算
； a) Martin の計算³⁾, b) 森田, 相馬の計算²⁸⁾
； 中性子散乱の実験^{5)~9)}

図 4 ； ボンド電荷モデルの分散曲線

力による。従って、 $S \cdot P^3$ 共鳴のために、ダイヤモンド構造が安定化しているとわかる。数値計算に使われた値は、表1と表2の通りで、表2中の有効ボンド電荷は、 $Q(0) \asymp Q(\vec{G}_{1,1,1})$ となり、ボンド電荷は、 $Q(0)/\epsilon(0) \asymp Q(\vec{G}_{1,1,1})/\epsilon(\vec{G}_{1,1,1})$ の関係が、程、満たされる。

表1 ; $\vec{G}_{2,2,0}$ と $\vec{G}_{1,1,1}$ 成分の誘電率

	$\epsilon(\vec{G}_{2,2,0})$	$\epsilon_P(\vec{G}_{2,2,0})$	$\epsilon_{Na}(\vec{G}_{2,2,0})$	$\epsilon_H(\vec{G}_{2,2,0})$	$\epsilon(\vec{G}_{1,1,1})$	$\epsilon_P(\vec{G}_{1,1,1})$	$\epsilon_{Na}(\vec{G}_{1,1,1})$	$\epsilon_H(\vec{G}_{1,1,1})$
Si	1.20	1.20	1.10	1.20	1.82	1.80	1.50	2.0
Ge	1.14	1.23		1.30	1.92	1.86		2.2

ϵ_P ; Penn の誘電率²³⁾, ϵ_{Na} ; 奈良の誘電率³⁰⁾, ϵ_H ; Hubbard の誘電率²⁹⁾

表2 ; バンド=ギャップとボンド電荷値

		r_c	$\text{Re}(\tilde{W}(\vec{G}_{2,2,0}))$	$\text{Re}(\tilde{W}(\vec{G}_{1,1,1}))$	E_g	$\frac{Q(0)}{\epsilon(0)}$	$\frac{Q(\vec{G}_{1,1,1})}{\epsilon(\vec{G}_{1,1,1})}$
Si	現在の計算	0.514	0.598	-4.689	6.579	0.167	0.109
	Heine Jones の 結 果		0.872	-4.602	6.75		0.123
	Martin の 結 果					0.167	
	第ゼロ次の 計算($Q=0$)	0.514	0.598	-4.887	6.94		0.147
Ge	現在の計算	0.515	0.167	-4.322	4.80	0.125	0.087
	Heine Jones の 結 果		0.218	-4.945	6.84		
	Martin の 結 果					0.125	
	第ゼロ次の 計算($Q=0$)	0.515	0.167	-4.472	5.64		0.113

(r_c の単位 ; \AA , $\text{Re}(\tilde{W}(\vec{G}))$ と E_g の単位 ; erg)

この関係を使って、音響型横波振動の Grüneisen 定数の異常を説明するために、波数依存のボンド電荷を、

$$\frac{Q(\vec{P})}{\epsilon(\vec{P})} = \begin{cases} Q(0)/\epsilon(0) & ; 0 < |\vec{P}| \leq \sqrt{\frac{2}{3}} |\vec{G}_{1,1,1}| \\ \alpha \cdot Q(\vec{G}_{1,1,1})/\epsilon(\vec{G}_{1,1,1}) & ; |\vec{P}| > \sqrt{\frac{2}{3}} |\vec{G}_{1,1,1}| \end{cases} \quad (5.3)$$

として定義し直す。 α は、波数 $\vec{G}_{1,1,1}$ とゼロ成分のボンド電荷値の大きさが一致するように、定数値にとる。(5.3) と表 3 で示した体積変化値、及び、規準振動の固有ベクトル \mathbf{v} を使うと、Grüneisen 定数は、

$$r = -\frac{\Omega}{2\omega^2} \frac{d}{d\Omega} \mathbf{v} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{v} \quad (5.4)$$

となる。

表 3 ; バンド = ギャップとボンド電荷の体積変化値

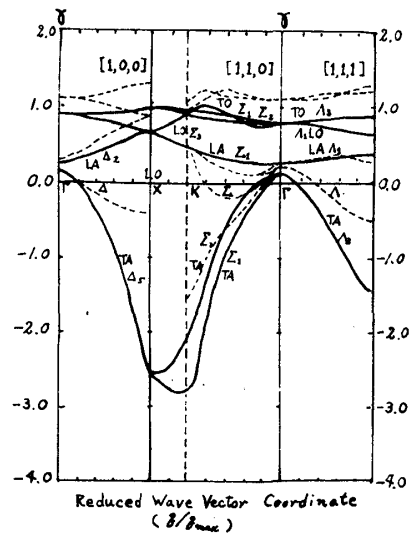
		r_c (Å)	$\frac{\Omega}{E_g} \frac{dE_g}{d\Omega}$	$\frac{\Omega}{\epsilon(0)} \frac{d\epsilon(0)}{d\Omega}$	$\frac{\epsilon(0)\Omega}{Q(0)} \frac{dQ(0)}{d\Omega \epsilon(0)}$	$\frac{\epsilon(\vec{G}_{111})\Omega}{Q(\vec{G}_{111})} \frac{dQ(\vec{G}_{111})}{d\Omega \epsilon(\vec{G}_{111})}$
Si	現在の計算	0.514	-0.153	-0.636	0.636	1.244
	Heine Jones の 結 果		-0.54	-1.047	1.047	1.031
	実 験		-0.869	0.526		
Ge	現在の計算	0.515	-0.277	-0.408	0.409	1.042
	Heine Jones の 結 果		-0.865	-1.059	1.059	0.529
	実 験		-0.977	0.925		

図5は、Si の数値解で、音響型横波振動の Grüneisen 定数は、長波長で正となり、短波長で負となる異常性を示すために、負膨脹係数の実験¹⁴⁾を、定量的に、上手く説明すると予想される。この起源は、熱膨脹に際し、三体力が増加するためと解釈される。

§ 6. 簡単な議論

Zinc-blend 型結晶のイオン=ボンド電荷モデルの断熱ポテンシャルをうるには波数ゼロ成分の有効イオン、ボンド電荷の大きさ、即ち、実際に電子が空間に局在したボンド電荷とイオン電荷の大きさと、系内の幾何学的な分布の仕方を知る

必要がある。これを知るために、非線型電子密度分布の形を、波数依存の有効ボンドとイオン電荷の概念を現象論的に導入して定義する。これを、ハミルトニアンから導いた断熱ポテンシャル(2.6)式に代入して、調和振動子の永年方程式を求めた後に、長波長の音響型振動数が、ゼロになる条件から、波数ゼロ成分の有効ボンドとイオン電荷を決定することができ、イオン=ボンド電荷モデルの永年方程式が解けたことになる。このモデルは、種々の電荷の波数依存性無視の近似になっているので、この近似の妥当性を、次のようにして調べる。(2.2)のハミルトニアンから計算した Zinc-blend 型結晶の単純な電子バンド構造モデルを基礎にして導いた波数 $\vec{G}_{1,1,1}$ 成分のイオンとボンド電荷が、波数ゼロ成分のそれらと等しい関係、 $Q(0)/\epsilon(0) \simeq Q(\vec{G}_{1,1,1})/\epsilon(\vec{G}_{1,1,1})$ 、 $Z(0)/\epsilon(0) \simeq Z(\vec{G}_{1,1,1})/\epsilon(\vec{G}_{1,1,1})$ を満たす物質、例えば、GaAs, GaSb, InSb, ZnS 等の物質に、イオン=ボンド電荷モデルを使えば、非常に良い近似になっている。Si と Ge の場合、上の条件をみたすために、分散曲線は、実験⁸⁾と非常に良く一致する。Si の Grüneisen 定数の計算に、短波長側に当るボンド電荷に、 $\vec{G}_{1,1,1}$ 成分のボンド電荷を使うと、負膨脹係数の実験を上手く説明できる。従って、Zinc-blend 型結晶の



； 現在の計算

； 以前の論文の計算結果¹³⁾

図5； Si の Grüneisen 定数

Grüneisen 定数の計算に、IV 族と同様な方法で、修正したイオン = ボンド電荷モデルを適用すれば、負膨脹係数の実験³¹⁾を説明できるのではないかと考えられる。

終始、御指導していただいた松原先生、町田さんに、深く感謝する次第です。

Appendix A

(2・8) 式内の自由エネルギーの摂動展開の 3 次と 4 次項に、共鳴状態の概念を考慮した森田達²⁰⁾の理論を使い、再規格化したエネルギー表現を使うと、これは、

$$\begin{aligned} \Delta F^{(3)(4)} = & - \sum_{\vec{P}} \widetilde{W}(-\vec{P}) \cdot \left[2 \sum_{\vec{k} < k_F} \sum_{\vec{k}_1} \sum_{\vec{k}_2} \frac{\delta(\vec{k} - \vec{k}_1 - \vec{P}) \cdot \widetilde{W}(\vec{k} - \vec{k}_1) \widetilde{W}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)}{(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_1})(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_2})} \right. \\ & \left. + \sum_{\vec{k} < k_F} \sum_{\vec{k}_1} \sum_{\vec{k}_2} \sum_{\vec{k}_3} \frac{\delta(\vec{k} - \vec{k}_3 - \vec{P}) \cdot \widetilde{W}(\vec{k} - \vec{k}_1) \widetilde{W}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \widetilde{W}(\vec{k}_2 - \vec{k}_3)}{(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_1})(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_2})(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_3})} \right] \quad (A \cdot 1) \end{aligned}$$

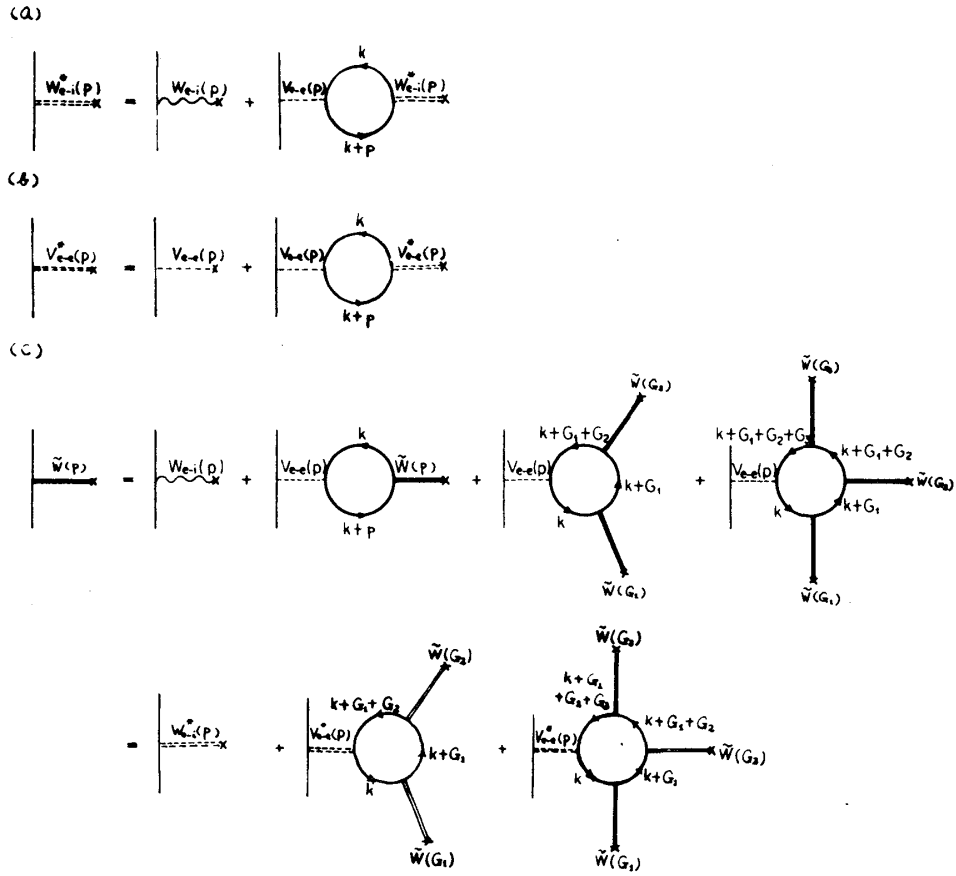
となる。(2・6) 式の結果は、(A・1) の共鳴エネルギーの一部を考慮して、非線型電子密度を使って表わしたもので、これは、

$$\begin{aligned} \langle \rho(\vec{P}) \rangle_N = & - \sum_{\vec{k} < k_F} \sum_{\vec{k}_2} \sum_{\vec{k}_1} \frac{\delta(\vec{k} - \vec{k}_2 - \vec{P}) \cdot \widetilde{W}(\vec{k} - \vec{k}_1) \widetilde{W}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)}{(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_1})(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_2})} \\ & - \sum_{\vec{k} < k_F} \sum_{\vec{k}_1} \sum_{\vec{k}_2} \sum_{\vec{k}_3} \frac{\delta(\vec{k} - \vec{k}_3 - \vec{P}) \cdot \widetilde{W}(\vec{k} - \vec{k}_1) \cdot \widetilde{W}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \widetilde{W}(\vec{k}_2 - \vec{k}_3)}{(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_1})(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_2})(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_3})} \quad (A \cdot 2) \end{aligned}$$

となる。(2・5) 式と (A・2) 式のダイアグラムは、図 6 のようになり、一体ポテンシャル $\widetilde{W}(\vec{P})$ 内の非線型電子密度の役割が、よく理解できる。この非線型電子密度から、有効イオンとボンド電荷を分離するために、一体のポテンシャル

$$\widetilde{W}(\vec{P}) = \{ \widetilde{W}_S(\vec{P}) + i \widetilde{W}_A(\vec{P}) \} \cdot \exp(i \vec{P} \cdot \vec{\tau} / 2) \quad (A \cdot 3)$$

を、単位胞内で対称ポテンシャル



$$a) \quad W^*(\vec{P}) = \frac{W(\vec{P})}{\epsilon(\vec{P})} = W(\vec{P}) = v_{e-e}(\vec{P}) \cdot \chi(\vec{P}) \cdot W^*(\vec{P})$$

$$b) \quad v_{e-e}^*(\vec{P}) = \frac{v_{e-e}(\vec{P})}{\epsilon(\vec{P})} = v_{e-e}(\vec{P}) - v_{e-e}(\vec{P}) \chi(\vec{P}) v_{e-e}^*(\vec{P})$$

$$c) \quad \tilde{W}(\vec{P}) = W(\vec{P}) + v_{e-e}(\vec{P}) \langle \rho(\vec{P}) \rangle_N$$

図 6 ; 一体近似の電子 = イオン相互作用ポテンシャル

$$\begin{aligned}\widetilde{W}_S(\vec{P}) = & \left[\frac{1}{2} (v_{i-e}^{(1)}(\vec{P}) + v_{i-e}^{(2)}(\vec{P})) + \frac{Q(\vec{P})}{2} \cdot v_{e-e}(\vec{P}) \cdot (4 \cos(P_x a/8) \right. \\ & \left. \cdot \cos(P_y a/8) \cdot \cos(P_z a/8)) \right] \cdot 2 \cos(\vec{P} \cdot \vec{\tau}/2) / \varepsilon(\vec{P})\end{aligned}\quad (A \cdot 4)$$

と反対称ポテンシャル

$$\begin{aligned}\widetilde{W}_A(\vec{P}) = & \left[\frac{1}{2} (v_{i-e}^{(1)}(\vec{P}) - v_{i-e}^{(2)}(\vec{P})) + Z(\vec{P}) \cdot v_{e-e}(\vec{P}) \right. \\ & \left. + \frac{Q(\vec{P})}{2} \cdot v_{e-e}(\vec{P}) \cdot (4 \sin(P_x a/8) \cdot \sin(P_y a/8) \cdot \sin(P_z a/8)) \right] \\ & \cdot 2 \sin(\vec{P} \cdot \vec{\tau}/2) / \varepsilon(\vec{P})\end{aligned}\quad (A \cdot 5)$$

を使って, (A・3) 式の左辺を記述できる。($\vec{\tau} = \frac{a}{4} (1,1,1)$)。

(A・3) 式を (A・2) 式に代入し, (A・2) 式が, 現象論的に定義した非線型電子密度 (2・7) 式と等しくなる条件から, 有効バンド電荷と有効イオン電荷は,

$$\begin{aligned}& \frac{1}{2} Q(\vec{P}) \cdot \{4 \cos(P_x a/8) \cdot \cos(P_y a/8) \cdot \cos(P_z a/8)\} \cdot \{2 \cos(\vec{P} \cdot \vec{\tau}/2)\} \\ & = - \sum_{\vec{k} < k_F} \sum_{\vec{k}_1} \sum_{\vec{k}_2} \frac{\delta(\vec{k} - \vec{k}_2 - \vec{P})}{(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_1})(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_2})} \{ \widetilde{W}_S(\vec{k} - \vec{k}_1) \widetilde{W}_S(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) - \widetilde{W}_A(\vec{k} - \vec{k}_1) \\ & \quad \cdot \widetilde{W}_A(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \} - \sum_{\vec{k} < k_F} \sum_{\vec{k}_1} \sum_{\vec{k}_2} \sum_{\vec{k}_3} \frac{\delta(\vec{k} - \vec{k}_3 - \vec{P})}{(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_1})(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_2})(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_3})} \\ & \quad \times [\{ \widetilde{W}_S(\vec{k} - \vec{k}_1) \widetilde{W}_S(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) - \widetilde{W}_A(\vec{k} - \vec{k}_1) \widetilde{W}_A(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \} \cdot \widetilde{W}_S(\vec{k}_2 - \vec{k}_3) \\ & \quad + \{ \widetilde{W}_A(\vec{k} - \vec{k}_1) \widetilde{W}_S(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) + \widetilde{W}_S(\vec{k} - \vec{k}_1) \widetilde{W}_A(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \} \cdot \widetilde{W}_A(\vec{k}_2 - \vec{k}_3)]\end{aligned}\quad (A \cdot 6)$$

$$Z(\vec{P}) (2 \sin(\vec{P} \cdot \vec{\tau}/2)) = \sum_{\vec{k} < k_F} \sum_{\vec{k}_1} \sum_{\vec{k}_2} \frac{\delta(\vec{k} - \vec{k}_2 - \vec{P})}{(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_1})(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_2})} \{ \widetilde{W}_A(\vec{k} - \vec{k}_1)$$

$$\begin{aligned}
 & \cdot \widetilde{W}_S(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) + \widetilde{W}_S(\vec{k} - \vec{k}_1) \widetilde{W}_A(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \} \\
 & + \sum_{\vec{k} < k_F} \sum_{\vec{k}_1} \sum_{\vec{k}_2} \sum_{\vec{k}_3} \frac{\delta(\vec{k} - \vec{k}_2 - \vec{P})}{(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_1})(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_2})(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_3})} \\
 & \times \{ \{ \widetilde{W}_S(\vec{k} - \vec{k}_1) \widetilde{W}_A(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) - \widetilde{W}_A(\vec{k} - \vec{k}_1) \widetilde{W}_A(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \} \cdot \widetilde{W}_A(\vec{k}_2 - \vec{k}_3) \\
 & + \{ \widetilde{W}_A(\vec{k} - \vec{k}_1) \widetilde{W}_S(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) + \widetilde{W}_S(\vec{k} - \vec{k}_1) \widetilde{W}_A(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \} \cdot \widetilde{W}_S(\vec{k}_2 - \vec{k}_3) \} \\
 & \tag{A.7}
 \end{aligned}$$

として求まる。IV族結晶の場合、 $v_{i-e}^{(1)}(\vec{P}) = v_{i-e}^{(2)}(\vec{P})$ となるから、 $\widetilde{W}_A(\vec{P}) \simeq 0$ となり、(A.7) 式の $Z(\vec{P}) \simeq 0$ となる。Zinc-blend 型結晶の場合、対称性低下のために、有効イオン電荷があらわれる。

参 考 文 献

- 1) L. J. Sham: Phys. Rev. **188**, 1431 (1969)
- 2) R. M. Pick, M. Cohen and R. M. Martin: Phys. Rev. **B1**, 910 (1970)
- 3) R. M. Martin: Phys. Rev. **186**, 871 (1969)
- 4) S. K. Sinha, R. P. Gupta and D. L. Price: Phys. Rev. **B9**, 2564 (1974), **B9**, 2573 (1974)
- 5) B. N. Brockhouse and P. K. Iyengar: Phys. Rev. **111**, 747 (1957)
- 6) H. Palevsky, D. H. Hughes, W. Kley and E. Tunkelo: Phys. Rev. Lett. **2**, 258 (1959)
- 7) G. Nilsson and G. Nelin: Phys. Rev. **B3**, 364 (1974)
- 8) G. Dolling: Inelastic Scattering of Neutron in Solid and Liquid (International Atomic Energy, Vienna, 1963) vol. 1. II, P. 37
- 9) R. Tubino, L. Piseri and G. Zerbi: J. Chem. Phys. **56**, 1022 (1972)
- 10) H. L. McMurry, A. W. Sorbrig, Jr. J. Boyter: J. Phys. Chem. Solid. **28**, 2359 (1967)
- 11) M. K. Farr, J. G. Traylor and S. K. Sinha: Phys. Rev. **B11**, 1587 (1975)

- 12) D. L. Price, J. M. Rowe and R. M. Nicklow: Phys. Rev. **B3**, 1268 (1971)
- 13) V. Heine and R. O. Jones: J. Phys. C. **8**, 2031 (1969)
- 14) D. F. Gibbon: Phys. Rev. **12**, 136 (1958)
- 15) R. H. Carr, R. D. McCammon and G. K. White: Phil. Mag. **12**, 157 (1965)
- 16) J. S. Shak and M. E. Straumanius: Solid. State. Commun. **10**, 159 (1972)
- 17) I. Ishida: J. Phys. Soc. Japan. **39**, 1282 (1975)
- 18) W. A. Harrison: Pseudo-Potential in the Theory of Metal (Benjamin, New York, 1966)
- 19) M. L. Cohen and V. Heine: Solid State Physics, ed. F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1970) vol. 28
- 20) A. Morita, T. Soma and T. Takeda: J. Phys. Soc. Japan. **32**, 29 (1972)
- 21) D. Brust: Phys. Rev. **34**, 1337 (1964)
- 22) M. L. Cohen and J. K. Bergstresser: Phys. Rev. **141**, 789 (1966)
- 23) D. R. Penn: Phys. Rev. **128**, 2093 (1962)
- 24) S. L. Adler: Phys. Rev. **126**, 413 (1962)
- 25) N. Wiser: Phys. Rev. **129**, 62 (1963)
- 26) N. W. Aschcroft: J. Phy. C. **2**, 232 (1968)
- 27) V. Heine and I. Abarenkov: Phil. Mag. **9**, 451 (1964)
- 28) T. Somma and A. Morita: J. Phys. Soc. Japan. **32**, 28 (1972)
- 29) J. Hubbard: Proc. Phys. Soc. **243**, 226 (1957)
- 30) H. Nara: J. Phys. Soc. Japan. **20**, 778 (1965)
- 31) T. F. Smith and G. K. White: J. Phy. C. **8**, 2031 (1975)